

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 789 395

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

99 01497

⑤① Int Cl⁷ : C 08 L 33/02, C 08 J 3/02, A 61 K 7/00, 9/107, B 01 F
3/08, 17/52

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.02.99.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : SOCIÉTÉ D'EXPLOITATION DE PRO-
DUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC
Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : MALLO PAUL, BOITEUX JEAN
PIERRE et TABACCHI GUY.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.08.00 Bulletin 00/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉ-
DES GEORGES CLAUDE.

⑤④ NOUVEAU LATEX INVERSE A BASE DE POLYCRYLATE DE MONOETHANOLAMINE, PROCÉDE DE
PRÉPARATION ET APPLICATION EN COSMÉTIQUE.

⑤⑦ Composition comprenant une phase huile, une phase
aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans
huile (E/H), au moins un agent émulsifiant de type huile
dans eau (H/E), sous forme d'un latex inverse comprenant
de 20% à 70% en poids, et de préférence de 25% à 45% en
poids, d'un polyélectrolyte anionique, caractérisé en ce que
ledit polyélectrolyte anionique est à base d'acide acrylique
partiellement neutralisé sous forme de sel d'un amino alcool
et, plus particulièrement de sel de monoéthanolamine,
éventuellement branché et/ou réticulé.

Utilisation en cosmétique.

FR 2 789 395 - A1



5 La présente demande concerne des latex eau dans huile épaississants, leur procédé de préparation et leur application en tant qu'épaississant et/ou émulsionnant pour des produits de soins de la peau et des cheveux ou pour la fabrication de préparations cosmétiques, dermopharmaceutiques ou pharmaceutiques.

10 Différents épaississants existent et sont déjà utilisés pour ces usages. On connaît en particulier les produits naturels tels que les gommes de guar ou l'amidon mais dont les inconvénients sont ceux inhérents aux produits naturels, tels que la fluctuation des cours, les difficultés d'approvisionnement et une qualité aléatoire.

15 Les polymères synthétiques sous forme de poudre, principalement les polyacides acryliques sont également largement utilisés mais présentent l'inconvénient de nécessiter une neutralisation lors de l'utilisation, car ils ne développent leur viscosité qu'à partir d'un pH supérieur à 6.5 et leur mise en solution est souvent fastidieuse.

20 Il existe aussi des polymères épaississants synthétiques, se présentant sous forme de latex inverses, c'est-à-dire dont la phase continue est une huile. La mise en solution de ces latex est extrêmement rapide ; les polymères contenus dans ces latex inverses sont le plus souvent des copolymères acrylamide / acrylate de métal alcalin ou acrylamide / acrylamido 2-méthyl 2-
25 propanesulfonate de sodium ; ils sont déjà neutralisés et, lorsqu'ils sont mis en solution dans l'eau, par exemple à une concentration de 1%, on observe que le pH est généralement supérieur à 6.

 Les copolymères acrylamide/acrylate de sodium ne développent cependant pas de propriétés épaississantes importantes lorsqu'on abaisse le pH en
30 dessous de 6 ; par contre les copolymères acrylamide/acrylamido 2-méthyl

2-propanesulfonate de sodium décrits dans EP 0 503 853, gardent une capacité épaississante importante même à pH égal à 4.

Cependant, de tels copolymères présentent des teneurs en monoacrylamide qui, bien qu'extrêmement faibles, pourraient conduire dans le futur, à
5 rendre leur utilisation en cosmétique impossible, du fait de l'évolution de la réglementation européenne sur les substances dangereuses.

De plus, l'ensemble des polymères cités a tendance à perdre leur propriété épaississante, lorsque le milieu à épaissir, par exemple un produit cosmétique, contient des sels ; cette tendance s'accroît avec l'augmentation de
10 la concentration en sels présents dans ledit milieu.

La Demanderesse s'est donc intéressée à la recherche de nouveaux polymères sans acrylamide, qui soient plus stables aux électrolytes.

L'invention a pour objet une composition comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile
15 (E/H), au moins un agent émulsifiant de type huile dans eau (H/E), sous forme d'un latex inverse comprenant de 20% à 70% en poids, et de préférence de 25% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique, caractérisé en ce que ledit polyélectrolyte anionique est à base d'acide acrylique partiellement neutralisé sous forme de sel d'un aminoalcool et, plus particulièrement, sous forme de
20 sel de monoéthanolamine ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), éventuellement branché et/ou réticulé.

Par aminoalcool, on entend les mono ou poly (hydroxy alkyl) amines, tels que, par exemple, la monoéthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine.

25 Par "agent émulsifiant du type eau dans huile", on désigne des agents émulsifiants possédant une valeur HLB suffisamment faible pour fournir des émulsions eau dans huile tels que les polymères tensioactifs commercialisés sous le nom de HYPERMER™ ou tels que les esters de sorbitan, comme le monooléate de sorbitan commercialisé par la Société SEPPIC sous le nom

MONTANE™ 80 ou l'isostéarate de sorbitan commercialisé par SEPPIC sous le nom MONTANE™ 70.

Par "agent émulsifiant du type huile dans eau", on désigne des agents émulsifiants possédant une valeur HLB suffisamment élevée pour fournir des émulsions huile dans l'eau tels que, par exemple, les esters de sorbitan éthoxylés comme l'oléate de sorbitan éthoxylé à 20 moles d'oxyde d'éthylène, l'huile de ricin éthoxylée à 40 moles d'oxyde d'éthylène, le laurate de sorbitan éthoxylé à 20 moles d'oxyde d'éthylène commercialisés par la société SEPPIC respectivement sous les noms MONTANOX™ 80, SIMULSOL™ OL 50 et MONTANOX™ 20, ou l'alcool laurique éthoxylé à 7 moles d'oxyde d'éthylène commercialisé par la société SEPPIC sous le nom de SIMULSOL™ P7.

Par polymère branché, on désigne un polymère non linéaire qui possède des chaînes pendantes de manière à obtenir, lorsque ce polymère est mis en solution dans l'eau, un fort état d'enchevêtrement conduisant à des viscosités à bas gradient très importantes.

Par polymère réticulé, on désigne un polymère non linéaire se présentant à l'état de réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, mais gonflable à l'eau et conduisant donc à l'obtention d'un gel chimique.

La composition selon l'invention peut comporter des motifs réticulés et/ou des motifs branchés.

L'invention a plus particulièrement pour objet une nouvelle composition telle que définie précédemment, caractérisée en ce que le polyélectrolyte anionique, est réticulé et/ou branché par un agent de réticulation et/ou un agent ramification choisi parmi l'acide diallyloxyacétique ou un de ses sels comme le diallyloxyacétate de sodium, le triallyl amine, le diallylurée, le triméthylolpropanetriacrylate, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, ou le méthylène bis(acrylamide)

L'agent de réticulation et/ou de ramification est généralement utilisé dans la proportion molaire exprimée par rapport aux monomères mis en œuvre, de 0,05% à 0,5%, et de préférence de 0,1% à 0,25%.

Le latex selon l'invention contient généralement de 2,5% à 15% en poids, et de préférence de 4% à 9% en poids, d'agents émulsifiants, parmi lesquels de 20% à 50%, notamment de 25% à 40% du poids total des agents émulsifiants présents sont du type eau dans huile (E/H) et dans laquelle de 80% à 50%, notamment de 75% à 60%, du poids total des agents émulsifiants, sont du type huile dans eau (H/E).

Selon un aspect particulier, la composition, telle que définie précédemment, est caractérisée en ce que la phase huile représente de 15% à 40%, de préférence de 20% à 25%, de son poids total.

Cette phase huile est constituée soit par une huile minérale commerciale contenant des hydrocarbures saturés de type paraffine, isoparaffine, cycloparaffine, présentant à température ambiante, une densité entre 0.7 et 0.9 et un point d'ébullition supérieur à 180°C, telle que par exemple l'EXXOL™ D 100 S commercialisé par EXXON ou une huile blanche minérale telle que le MARCOL™ 52 également commercialisée par EXXON, l'isohexadécane commercialisé par BAYER ou l'isododécane, soit par une huile végétale, soit une huile de synthèse, soit par un mélange de plusieurs de ces huiles.

L'isohexadécane, qui est identifié dans Chemical Abstracts par le numéro RN = 93685-80-4, est un mélange d'isoparaffines en C₁₂, C₁₆ et C₂₀ contenant au moins 97% d'isoparaffines en C₁₆, parmi lesquelles le constituant principal est le 2,2,4,4,6,8,8-heptaméthyl nonane (RN = 4390-04-9). Il est commercialisé en France par la société BAYER. Le MARCOL™ 52 est une huile commerciale répondant à la définition des huiles de vaseline dans le Codex français. C'est une huile blanche minérale conforme aux règles FDA 21 CFR 178.878 et CFR 178.3620(a) ; elle est inscrite à la Pharmacopées des USA, US XXIII (1995) et à la Pharmacopée européenne (1993).

Selon un aspect préféré, la composition, telle que définie précédemment, est caractérisée en ce que la phase huile consiste en de l'isohexadécane ou en une huile blanche minérale.

Les latex contiennent entre 20 % et 50 % d'eau. Le latex selon l'invention peut également contenir divers additifs tels que des agents complexants, des agents de transfert ou des agents limiteurs de chaîne.

Selon un autre aspect de la présente invention, celle-ci a aussi pour
5 objet un procédé de préparation de la composition telle que définie précédemment, caractérisé en ce que :

a) l'on émulsionne une solution aqueuse contenant les monomères et les éventuels additifs, dans une phase huile en présence d'un ou plusieurs agents émulsifiants de type eau dans huile,

10 b) l'on amorce la réaction de polymérisation par introduction dans l'émulsion formée en a), d'un initiateur de radicaux libres et d'éventuellement un co-initiateur puis on la laisse se dérouler,

c) lorsque la réaction de polymérisation est terminée, l'on introduit un ou plusieurs agents émulsifiants de type huile dans eau à une température inférieure à 50°C.
15

Selon une variante de ce procédé, le milieu réactionnel issu de l'étape b), est concentré par distillation, avant la mise en œuvre de l'étape c).

Selon une mise en œuvre préférée du procédé tel que défini précédemment, la réaction de polymérisation est amorcée par un couple oxydoréducteur
20 générateur d'ions hydrogénosulfite (HSO_3^-), tel que le couple hydroperoxyde de cumène -métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ou le couple hydroperoxyde de cumène-chlorure de thionyle (SOCl_2) à une température inférieure ou égale à 10°C, si désiré accompagné d'un agent co-initiateur de polymérisation tel que
25 par exemple l'azo-bis(isobutyronitrile) puis conduite soit de manière quasi adiabatique jusqu'à une température supérieure ou égale à 50°C, soit en contrôlant la température.

L'invention a aussi pour objet, une composition cosmétique, dermo-pharmaceutique ou pharmaceutique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un latex inverse tel que défini précédemment.

La composition cosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique définie ci-dessus comprend généralement de 0,1 % à 10 % et plus particulièrement entre 0,5% et 5% en poids dudit latex inverse. Elle se présente notamment, sous la forme d'un lait, d'une lotion, d'un gel, d'une crème, d'un savon,
5 d'un bain moussant, d'un baume, d'un shampoing ou d'un après shampoing.

De façon générale, ledit latex inverse, peut remplacer avantageusement les produits vendus sous le nom SEPIGEL™ 305 ou SEPIGEL™ 501 par la demanderesse, dans les compositions cosmétiques, dermopharmaceutiques ou pharmaceutiques, car il présente aussi une bonne compatibilité avec les autres
10 excipients utilisés pour la préparation de formulations telles que les laits, les lotions, les crèmes, les savons, les bains, les baumes, les shampoings ou les après shampoings. Il peut aussi être utilisé en combinaison lesdits SEPIGEL. Il est notamment compatible avec les concentrés décrits et revendus dans les publications internationales WO 92/06778, WO 95/04592, W095/13863,
15 WO 98/47610 ou FR 2734 496 ou avec les agents tensioactifs décrits dans WO 93/08204.

Il est également compatible avec le MONTANOV™ 68, le MONTANOV™ 82, le MONTANOV™ 202 ou le SEPIPERL™ N.

Il peut être utilisé dans des émulsions du type de celles décrites et revendues dans EP 0 629 396 et dans les dispersions aqueuses cosmétiquement ou physiologiquement acceptables avec un composé organo-polysiloxane choisi, par exemple parmi ceux décrits dans WO 93/05762 ou dans
20 WO 93/21316. Il peut également être utilisé pour former des gels aqueux à pH acide cosmétiquement ou physiologiquement acceptables, tels que ceux décrits dans WO 93/07856 ; il peut encore être utilisé en association avec des celluloses non-ioniques, pour former par exemple des gels de coiffage, tels que ceux
25 décrits dans EP 0 684 024, ou encore en association avec des esters d'acides gras et de sucre, pour former des compositions pour le traitement du cheveu ou de la peau telles que celles décrites dans EP 0 603 019. ou encore dans les
30 shampoings ou après shampoings tels que décrits et revendus dans

WO 92/21316 ou enfin en association avec un homopolymère anionique tels que le CARBOPOL™, pour former des produits de traitement des cheveux comme ceux décrits dans DE 195 23596.

Il est également compatible avec de nombreux principes actifs, tels que
5 par exemple, les agents autobronzants comme le dihydroxyacétone (DHA) ou les agents anti-acné ; il peut donc être introduit dans des compositions autobronzantes comme celles revendiquées dans EP 0 715 845, EP 0604249, EP 0576188 ou dans WO 93/07902.

Il est également compatible avec les dérivés N-acylés d'acides aminés, ce
10 qui permet son utilisation dans des compositions apaisantes notamment pour peaux sensibles, telles que celles décrites ou revendiquées dans WO 92/21318, WO 94/27561 ou WO 98/09611.

Il est aussi compatible avec les acides glycoliques, avec l'acide lactique, avec l'acide salicylique, les rétinoïdes, le phénoxy éthanol, les sucres, le glycé-
15 raldéhyde, les xanthanes, les acides de fruit, et les divers polyols utilisés dans la fabrication de formulations cosmétiques.

La composition selon l'invention est de façon toute particulière, compatible avec les actifs cosmétiques riches en sel minéraux, par exemple en sel de sodium ou de magnésium. Elle est compatible, notamment avec le
20 SEPICALM™ S, le SEPICONTROL™ A5, le 2-pyrrolidone carboxylate de sodium, le PROTEOL™ OAT, l'AJIDEW™ A100 ou le pyrrolidone.

L'invention a donc aussi pour objet, l'utilisation d'un latex inverse tel que défini précédemment, pour préparer une composition cosmétique, dermophar-
maceutique ou pharmaceutique.

25 L'invention a enfin pour objet une composition cosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique telle que définie précédemment et contenant jusqu'à 5% en poids d'un ou plusieurs cations métalliques choisis notamment parmi les cations sodium, potassium, magnésium, manganèse ou aluminium.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention
30 sans toutefois la limiter.

Exemple 1 : Préparations du latex inverse**Exemple 1a)**Mode opératoire

On charge dans un bécher sous agitation :

- 5 - 250 g d'eau permutée,
 - 250 g d'acide acrylique glacial,
 - 149,6 g de monoéthanolamine, de manière à amener le pH de la
solution à 5,5 ;
 - 0,45 g d'une solution commerciale à 40% de diéthylènetriamine
10 pentaacétate de sodium,
 - 3,4 g d'une solution commerciale à 50% de diallyloxyacétate de
sodium,
 - on complète avec de l'eau permutée jusqu'à 682 g.

- Parallèlement, on prépare une phase organique en introduisant dans un
15 bécher successivement et sous agitation :
 - 220g d'isohexadécane,
 - 30g de MONTANE™ 80 VG (oléate de sorbitan commercialisé
par la société SEPPIC),
 - 0,2g d'AIBN.

- 20 La phase aqueuse est introduite progressivement dans la phase organi-
que puis soumise à une agitation mécanique violente de type ULTRA
TURRAX™, commercialisé par IKA. L'émulsion obtenue est alors transférée
dans un réacteur de polymérisation. L'émulsion est soumise à un barbotage
d'azote important, pour éliminer l'oxygène, et est refroidie à 5-6°C.

- 25 On introduit alors 0,54 g de peroxydisulfate de sodium dilué dans 20g
d'eau.

Après un temps suffisant pour une bonne homogénéisation de la solu-
tion, on introduit alors, pendant 60 minutes, une solution aqueuse de métabi-
sulfite de sodium (0,4 g/100 ml d'eau) à raison de 0,5ml /minute.

Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 90 minutes.

L'ensemble est alors refroidi jusque environ 35°C puis on ajoute 50g de Laureth 7 pour obtenir l'émulsion désirée.

5 **Evaluation des propriétés du latex obtenu**

Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 20) : $\eta = 23\,800$ mPas ;

Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 5) : $\eta = 69\,800$ mPas ;

10 Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau + 0,1% NaCl (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 5) : $\eta = 28\,000$ mPas ;

Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau + 0,1% NaCl (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 20) : $\eta = 10\,200$ mPas ;

15 **Exemple 1b)**

En procédant comme à l'exemple 1a), mais en utilisant 0,215 g de méthylène bis(acrylamide), à la place des 3,40 g de solution commerciale à 50% de diallyloxyacétate de sodium, on obtient un latex ayant des propriétés viscosimétriques suivantes :

20 Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 20) : $\eta = 30\,400$ mPas ;

Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 5) : $\eta = 92\,000$ mPas ;

25 Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau + 0,1% NaCl (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 5) : $\eta = 23\,000$ mPas ;

Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau + 0,1% NaCl (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 20) : $\eta = 8\,600$ mPas ;

Exemple 1c)

En procédant comme à l'exemple 1a), mais en utilisant 0,039 g d'hydro-
peroxyde de cumène, à la place des 0,54 g de peroxydisulfate de sodium dilué
dans 20g d'eau et 50 g de SIMULSOL™ OL 50 à la place des 50g de

- 5 SIMULSOL™P7, on obtient un latex ayant des propriétés viscosimétriques sui-
vantes :

Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT, Mo-
bile 6, vitesse 20) : $\eta = 37\ 200$ mPas ;

- 10 Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT, Mo-
bile 6, vitesse 5) : $\eta = 114\ 000$ mPas ;

Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau + 0,1% NaCl (Brook-
field RVT, Mobile 6, vitesse 5) : $\eta = 12\ 000$ mPas ;

Viscosité à 25°C du latex à 3% dans l'eau + 0,1% NaCl (Brook-
field RVT, Mobile 6, vitesse 20) : $\eta = 35\ 000$ mPas ;

- 15 Les exemples suivants mettent en œuvre indifféremment l'une des com-
positions préparées à l'exemple 1 (appelée composition 1).

Exemple 2 : Crème de soin

	Cyclométhicone :	10%
20	Composition 1 :	0,8%
	MONTANOV™68 :	2%
	Alcool stéarylique :	1,5%
	conservateur :	0,65%
	Lysine :	0,025%
25	EDTA (sel disodique) :	0,05%
	Gomme de xanthane :	0,2%
	Glycérine :	3 %
	Eau :	q.s.p. 100%

Exemple 3 : Crème de soin

	Cyclométhicone :	10%
	Composition 1 :	0,8%
	MONTANOV TM 68 :	2%
5	Perfluoropolymethylisopropylether :	0,5%
	Alcool stéarylique :	1,5%
	conservateur :	0,65%
	Lysine :	0,025%
	EDTA (sel disodique) :	0,05%
10	PEMULEN TM TR :	0,2%
	Glycérine :	3%
	Eau :	q.s.p. 100%

Exemple 4 : Baume après-rasage15 FORMULE

A	Composition 1 :	1,5%
	Eau :	q.s.p 100%
B	MICROPEARL TM M 100 :	5,0%
	SEPICIDE TM CI :	0,50%
20	Parfum :	0,20%
	Ethanol 95° :	10,0%

MODE OPERATOIRE

Ajouter B dans A.

25 **Exemple 5 : Emulsion satinée pour le corps**FORMULE

A	SIMULSOL TM 165 :	5,0%
	LANOL TM 1688 :	8,50%
	Beurre de Karité :	2%
30	Huile de paraffine :	6,5%

	LANOL™ 14M :	3%
	LANOL™ S :	0,6%
B	eau :	66,2%
C	MICROPEARL™ M 100 :	5%
5 D	Composition 1 :	3%
E	SEPICIDE™ CI :	0,3%
	SEPICIDE™ HB :	0,5%
	MONTEINE™ CA :	1%
	Parfum :	0,20%
10	Acétate de vitamine E :	0,20%
	Sodium pyrrolidinonecarboxylate :	1% (agent hydratant)

MODE OPERATOIRE

Ajouter C dans B, émulsionner B dans A à 70°C, puis ajouter D à 60°C puis E à 30°C

15

Exemple 6 : Lait corporel

FORMULE

A	SIMULSOL™ 165 :	5,0%
	LANOL™ 1688 :	12,0%
20	LANOL™ 14M :	2,0%
	Alcool cétylique :	0,3%
	SCHERCEMOL™ OP :	3%
B	eau :	q.s.p. 100%
C	Composition 1 :	0,35%
25 D	SEPICIDE™ CI :	0,2%
	SEPICIDE™ HB :	0,5%
	Parfum :	0,20%

MODE OPERATOIRE

Emulsionner B dans A vers 75°C ; ajouter C vers 60°C, puis D vers 30°C

30

Exemple 7 : Crème H/E**FORMULE**

5	A	SIMULSOL™ 165 :	5,0%
		LANOL™ 1688 :	20,0%
		LANOL™ P :	1,0% (additif à effet stabilisant)
	B	eau :	q.s.p. 100%
	C	Composition 1 :	2,50%
10	D	SEPICIDE™ CI :	0,20%
		SEPICIDE™ HB :	0,30%

MODE OPERATOIRE

Introduire B dans A vers 75°C ; ajouter C vers 60°C, puis D vers 45°C

Exemple 8 : gel solaire non gras**FORMULE**

15	A	Composition 1 :	3,00%
		Eau :	30%
	B	SEPICIDE™ CI :	0,20%
		SEPICIDE™ HB :	0,30%
		Parfum :	0,10%
20	C	colorant :	q.s.p
		eau:	30%
	D	MICROPEARL™ M 100 :	3,00%
		Eau :	q.s.p 100%
	E	huile de silicone :	2,0%
25		PARSOL™ MCX :	5,00%

MODE OPERATOIRE

Introduire B dans A; ajouter C, puis D, puis E.

Exemple 9 : Lait solaire**FORMULE**

	A	SEPIPERL™ N :	3,0%
5		Huile de sésame :	5,0%
		PARSOL™ MCX :	5,0%
		Carraghénane λ :	0,10%
	B	eau :	q.s.p. 100%
	C	Composition 1 :	0,80%
10	D	Parfum :	q. s.
		Conservateur :	q. s.

MODE OPERATOIRE

Emulsionner B dans A à 75°C puis ajouter C vers 60°C, puis D vers 30°C et ajuster le pH si nécessaire

15

Exemple 10 : Gel de massage**FORMULE**

	A	Composition 1 :	3,5%
		Eau :	20,0%
20	B	colorant :	2 gouttes/100g
		Eau :	q. s.
	C	alcool :	10%
		Menthol :	0,10%
	D	huile de silicone :	5,0%

25 MODE OPERATOIRE

Ajouter B dans A ; puis ajouter au mélange, C puis D

Exemple 11 : gel soin de massage**FORMULE**

30	A	Composition 1 :	3,00%
----	---	-----------------	-------

	Eau :	30%
B	SEPICIDE™ CI :	0,20%
	SEPICIDE™ HB :	0,30%
	Parfum :	0,05%
5	C colorant :	q. s.
	Eau :	q. s. p. 100%
D	MICROPEARL™ SQL :	5,00%
	LANOL™ 1688 :	2%

MODE OPERATOIRE

10 Préparer A ; additionner B, puis C, puis D.

Exemple 12 : Gel coup d'éclat**FORMULE**

A	Composition 1 :	4%
15	Eau :	30%
B	ELASTINE HPM :	5,0%
C	MICROPEARL™ M 100 :	3%
	Eau :	5%
D	SEPICIDE™ CI :	0,2%
20	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	Parfum :	0,06%
	Sodium pyrrolidinonecarboxylate 50% :	1%
	Eau :	q. s. p. 100%

MODE OPERATOIRE

25 Préparer A ; additionner B, puis C, puis D.

Exemple 13 : Lait corporel**FORMULE**

A	SEPIPERL™ N :	3,0%
30	Triheptonate de glycérol :	10,0%

B	eau :	q.s.p. 100%
C	Composition 1 :	1,0%
D	parfum :	q. s.
	Conservateur :	q. s.

5 MODE OPERATOIRE

Fondre A à environ 75°C . Emulsionner B dans A à 75°C puis ajouter C vers 60°C, puis D .

Exemple 14 : Emulsion démaquillante à l'huile d'amande douce

10 FORMULE

	MONTANOV™ 68 :	5%
	huile d'amandes douces :	5%
	eau :	q.s.p. 100%
	Composition 1 :	0,3%
15	glycérine :	5%
	conservateur :	0,2%
	parfum :	03%

Exemple 15 : Crème hydratante pour peaux grasses

20 FORMULE

	MONTANOV™ 68 :	5%
	Cétylstéaryloctanoate :	8%
	octyl palmitate :	2%
	eau :	q.s.p.100%
25	Composition 1 :	0,6%
	MICROPEARL™ M100 :	3,0%
	Mucopolysaccharides :	5%
	SEPICIDE™ HB :	0,8
	Parfum :	03%

30

	Eau :	q.s.p.100%
	Composition 1 :	2,50%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%
5	Parfum :	0,4%
	Colorant :	0,03%

Exemple 19 : Lait démaquillant

FORMULE

10	SEPIPERL™ N :	3%
	PRIMOL™ 352 :	8,0%
	huile d'amandes douces :	2 %
	eau :	q.s.p.100%
	Composition 1 :	0,8%
15	conservateur :	0,2%

Exemple 20 : Lait corporel

FORMULE

	SEPIPERL™ N :	3,5%
20	LANOL™ 37T :	8,0%
	SOLAGUM™ L :	0,05%
	Eau :	q.s.p.100%
	Benzophénone :	2,0%
	diméthicone 350cPs :	0,05%
25	Composition 1 :	0,8%
	conservateur :	0,2%
	parfum :	0,4%

Exemple 21 : Emulsion fluide à pH alcalin

30	MARCOL™ 82 :	5,0%
----	--------------	------

NaOH :	10,0%
Eau :	q.s.p. 100%
Composition 1 :	1,5%

5 Exemple 22 : Fond de teint fluide

FORMULE

	SIMULSOL™ 165 :	5,0%
	LANOL™ 84D :	8,0%
	LANOL™ 99 :	5,0%
10	Eau :	q.s.p. 100%
	pigments et charges minérales :	10,0%
	Composition 1 :	1,2%
	conservateur :	0,2%
	parfum :	0,4%

15

Exemple 23 : Lait solaire

FORMULE

	SEPIPERL™ N :	3,5%
	LANOL™ 37T :	10,0%
20	PARSOL NOX™ :	5,0%
	EUSOLEX™ 4360 :	2,0%
	Eau :	q.s.p. 100%
	Composition 1 :	1,8%
	conservateur :	0,2%
25	parfum :	0,4%

Exemple 24 : Gel contour des yeux

FORMULE

	Composition 1 :	2,0%
30	Parfum :	0,06%

Sodium pyrrolidinonecarboxylate :	0,2%
DOW CORNING™ 245 Fluid :	2,0%
Eau :	q. s. p. 100%

5 Exemple 25 : Composition de soin non rincée

FORMULE

	Composition 1 :	1,5%
	Parfum :	q. s
	Conservateur :	q. s.
10	DOW CORNING™ X2 8360 :	5,0%
	DOW CORNING™ Q2 1401 :	15, %
	Eau :	q.s.p. 100%

Exemple 26 : Gel amincissant

15	Composition 1 :	5 %
	Ethanol :	30 %
	Menthol :	0,1 %
	Caféine :	2,5 %
	extrait de ruscus :	2 %
20	extrait de lierre :	2 %
	SEPICIDE™ HP :	1 %
	Eau:	q. s. p. 100 %

Exemple 27 : Baume après-rasage apaisant sans alcool

25 FORMULE

	A	LIPACIDE™ PVB :	1,0%
		LANOL™ 99 :	2,0%
		Huile d'amandes douces :	0,5%
	B	Composition 1 :	3,5%
30	C	eau :	q.s.p. 100%

D	parfum :	0,4%
	SEPICIDE™ HB :	0,4%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%

5 Exemple 28 : Gel rafraîchissant après-rasage

FORMULE

A	LIPACIDE™ PVB :	0,5%
	LANOL™ 99 :	5,0%
	Composition 1 :	2,5%
10	B eau :	q.s.p. 100%
	C MICROPEARL™ LM :	0,5%
	Parfum :	0,2%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%

15

Exemple 29 : Soin pour les peaux grasses

FORMULE

A	MICROPEARL™ M310 :	1,0%
	Composition 1 :	5,0%
20	Isononanoate d'octyle :	4,0%
	B eau :	q.s.p. 100%
	C SEPICONTROL™ A5 :	4,0%
	Parfum :	0,1%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
25	SEPICIDE™ CI :	0,2%
	D CAPIGEL™ 98 :	0,5%
	Eau :	10%

30

Exemple 30 : Crème aux AHA**FORMULE**

5	A	MONTANOV™ 68 :	5,0%
		LIPACIDE™ PVB:	1,05%
		LANOL™ 99 :	10,0%
	B	eau :	q.s.p. 100%
		Acide gluconique :	1,5%
10	C	Composition 1 :	1,5%
	D	parfum:	0,4%
		SEPICIDE™ HB:	0,2%
		SEPICIDE™ CI:	0,4%

Exemple 31 : Autobronzant non gras pour visage et corps**FORMULE**

15	A	LANOL™ 2681 :	3,0%
		Composition 1 :	2,5%
	B	eau :	q.s.p. 100%
		Dihydroxyacétone :	3,0%
20	C	parfum :	0,2%
		SEPICIDE™ HB :	0,8%
		NaOH (hydroxyde de sodium) :	qs pH= 5

Exemple 32 : Lait solaire au monoï de Tahiti**FORMULE**

25	A	Monoï de Tahiti :	10%
		LIPACIDE™ PVB :	0,5%
		Composition 1 :	2,2%
	B	eau :	q.s.p. 100%
	C	parfum :	0,1%
30			

SEPICIDE™ HB :	0,3%
SEPICIDE™ CI :	0,1%
Méthoxycinnamate d'octyle :	4,0%

5 Exemple 33 : Soin solaire pour le visage

FORMULE

A	Cyclométhicone et diméthiconol :	4,0%
	Composition 1 :	3,5%
B	eau :	q.s.p. 100%
10 C	parfum :	0,1%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,21%
	Méthoxycinnamate d'octyle :	5,0%
	Micatitane :	2,0%
15	Acide lactique :	q.s.p. pH = 6,5

Exemple 34 : Emulsion bronzante sans soleil

FORMULE

A	LANOL™ 99 :	15%
20	MONTANOV™ 68 :	5,0%
	Paraméthoxycinnamate d'octyle :	3,0%
B	eau :	q.s.p. 100%
	Dihydroxyacétone :	5,0%
	Phosphate monosodique :	0,2%
25 C	Composition 1 :	0,5%
D	parfum :	0,3%
	SEPICIDE™ HB :	0,8%
	NaOH :	q.s. pH=5.

Les noms commerciaux cités ci-dessus, ont les définitions suivantes :

30 Le MONTANOV™ 68 (cétéaryl glucoside), est une composition auto-

émulsionnable telle que décrite dans WO 92/06778, commercialisée par la société SEPPIC.

Le MICROPEARL™ M 100 est une poudre ultra fine au toucher très doux et à action matifiante commercialisée par la société MATSUMO

- 5 Le SEPICIDE™ CI, imidazoline urée, est un agent conservateur commercialisé par la société SEPPIC.

PEMULEN™ TR est un polymère acrylique commercialisé par GOODRICH.

Le SIMULSOL™ 165 est du stéarate de glycérol auto-émulsionnable commercialisée par la société SEPPIC.

- 10 Le LANOL™ 1688 est un ester émollient à effet non gras commercialisé par la société SEPPIC.

Le LANOL™ 14M et le LANOL™ S sont des facteurs de consistance commercialisés par la société SEPPIC.

- 15 Le SEPICIDE™ HB , qui est un mélange de phénoxyéthanol, de méthyl paraben, d'éthylparaben, de propylparaben et de butylparaben, est un agent conservateur commercialisé par la société SEPPIC.

La MONTEINE™ CA est un agent hydratant commercialisé par la société SEPPIC.

Le SCHERCEMOL™ OP est un ester émollient à effet non gras.

- 20 Le LANOL™ P est un additif à effet stabilisant commercialisé par la société SEPPIC.

Le PARSOL™ MCX est de l'octyl paraméthoxycinnamate; commercialisé par la société GIVAUDAN.

- 25 Le SEPIPERL™ N est un agent nacrant, commercialisé par la société SEPPIC, à base d'un mélange d'alkyl poly glucosides tels que ceux décrits dans WO 95/13863.

Le MICROPEARL™ SQL est un mélange de micro particules renfermant du squalane qui se libère sous l'action du massage; il est commercialisé par la société MATSUMO.

Le LANOL™ 99 est de l'isononyl isononanoate commercialisé par la société SEPPIC.

5 Le LANOL™ 37T est du triheptanoate de glycérol, commercialisé par la société SEPPIC.

Le SOLAGUM™ L est un carraghénane commercialisé par la société SEPPIC.

Le MARCOL™ 82 est une huile de paraffine commercialisée par la société ESSO.

10 Le LANOL™ 84D est du malate de dioctyle commercialisé par la société SEPPIC.

Le PARSOL NOX™ est un filtre solaire commercialisé par la société GIVAUDAN.

l' EUSOLEX™ 4360 est un filtre solaire commercialisé par la société MERCK.

15 Le DOW CORNING™ 245 Fluid est de la cyclométhicone, commercialisée par la société DOW CORNING.

Le LIPACIDE™ PVB,est un hydrolysate de protéines de blé palmitoylé, est commercialisée par la société SEPPIC.

Le MICROPEARL™ LM est un mélange de squalane, de poly-(méthylméthacrylate) et de Menthol, commercialisé par la société SEPPIC.

20 Le SEPICONTROL™ A5 est un mélange capryloyl glycine, sarcosine, extrait de cinnamon zylanicum, commercialisé par la société SEPPIC, tel que ceux décrits dans la demande internationale de brevet publiée sous le numéro WO 99/00109.

25 Le CAPIGEL™ 98 est un copolymère d'acrylates commercialisé par la société SEPPIC.

Le LANOL™ 2681 est un mélange caprylate, caprate de coprah, commercialisé par la société SEPPIC.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent
5 émulsifiant de type huile dans eau (H/E), sous forme d'un latex inverse comprenant de 20% à 70% en poids, et de préférence de 25% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique, caractérisé en ce que ledit polyélectrolyte anionique est à base d'acide acrylique partiellement neutralisé sous forme de sel d'un amino alcool et, plus particulièrement de sel de monoéthanolamine,
10 éventuellement branché et/ou réticulé.

2. Composition telle que définie à la revendication 1, dans laquelle l'agent émulsifiant du type eau dans huile, est choisi parmi les esters de sorbitan, comme le monooléate de sorbitan ou l'isostéarate de sorbitan.

3. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendica-
15 tions 1 ou 2, dans laquelle l'agent émulsifiant du type huile dans eau, est choisi parmi, les esters de sorbitan éthoxylés comme l'oléate de sorbitan éthoxylé à 20 moles d'oxyde d'éthylène, l'huile de ricin éthoxylé à 40 moles d'oxyde d'éthylène, le laurate de sorbitan éthoxylé à 20 moles d'oxyde d'éthylène ou l'alcool laurique éthoxylé à 7 moles d'oxyde d'éthylène.

20 4. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyélectrolyte anionique, est réticulé et/ou branché par un agent de réticulation et/ou un agent ramification choisi parmi l'acide diallyloxyacétique ou un de ses sels comme le diallyloxyacétate de sodium, le triallyl amine, le diallylurée, le triméthylolpropanetriacrylate, le di-
25 méthacrylate d'éthylèneglycol, ou le méthylène bis(acrylamide).

5. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'agent de réticulation et/ou de ramification est utilisé dans la proportion molaire exprimée par rapport aux monomères mis en œuvre, de 0,05% à 0,5%, et de préférence de 0,1% à 0,25 %.

6. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient de 2,5% à 15% en poids, et de préférence de 4% à 9% en poids, d'agents émulsifiants, parmi lesquels de 20% à 50%, notamment de 25% à 40% du poids total des agents émulsifiants présents sont du type eau dans huile (E/H) et dans laquelle de 80% à 50%, notamment de 75% à 60%, du poids total des agents émulsifiants, sont du type huile dans eau (H/E).

7. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que la phase huile représente de 15% à 40%, et de préférence de 20% à 25%, de son poids total.

8. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle la phase huile consiste en de l'isohexadécane ou en une huile blanche minérale.

9. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un ou plusieurs additifs choisis notamment parmi les agents complexant, des agents de transfert ou des agents limiteurs de chaîne.

10. Procédé de préparation de la composition, telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que :

a) l'on émulsionne une solution aqueuse contenant les monomères et les éventuels additifs, dans une phase huile en présence d'un ou plusieurs agents émulsifiants de type eau dans huile,

b) l'on amorce la réaction de polymérisation par introduction dans l'émulsion formée en a), d'un initiateur de radicaux libres et d'éventuellement un co-initiateur puis on la laisse se dérouler,

c) lorsque la réaction de polymérisation est terminée, l'on introduit un ou plusieurs agents émulsifiants de type huile dans eau à une température inférieure à 50°C.

11. Variante du procédé, tel que défini à la revendication 10, caractérisée en ce que le milieu réactionnel issu de l'étape b), est concentré par dis-

tillation, avant la mise en œuvre de l'étape c).

12. Procédé, tel que défini à l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que la réaction de polymérisation est amorcée par un couple oxydoréducteur générateur d'ions hydrogénosulfite (HSO_3^-), tel que le couple hydroperoxyde de cumène -métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), ou le couple hydroperoxyde de cumène-chlorure de thionyle (SOCl_2) à une température inférieure ou égale à 10°C , si désiré accompagné d'un agent co-initiateur de polymérisation tel que par exemple l'azo-bis(isobutyronitrile) puis conduite de manière quasi adiabatique jusqu'à une température supérieure ou égale à 50°C .

13. Utilisation de la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 11, pour préparer une composition cosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique.

14. Composition cosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique comprenant de 0,1% à 10 % et, plus particulièrement en 0,5 % et 5 % en poids d'un latex inverse tel que défini à l'une des revendication 1 à 9.

15. Composition cosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique telle que définie à la revendication 14, sous la forme d'un lait, d'une lotion, d'un gel, d'une crème, d'un savon, d'un bain moussant, d'un baume, d'un shampooing ou d'un après shampooing.

16. Composition cosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique telle que définie à l'une des revendications 14 ou 15 contenant jusqu' 5% en poids, d'un ou plusieurs cations métalliques

17. Composition cosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique telle que définie à la revendication 16, dans le ou les cations métalliques sont choisis parmi les cations sodium, potassium, magnésium, manganèse ou aluminium .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
national

FA 568394

FR 9901497

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec Indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 186 361 A (SCOTT BADER CO) 2 juillet 1986 (1986-07-02) * exemples *	1-14
X	US 5 185 395 A (ROBINSON PETER M ET AL) 9 février 1993 (1993-02-09) * exemples *	1-14
A,D	EP 0 503 853 A (SCOTT BADER CO) 16 septembre 1992 (1992-09-16) * exemples *	1-19
A	FR 2 710 263 A (OREAL) 31 mars 1995 (1995-03-31) * page 3, ligne 25,26 * * page 8 *	1-19
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08F A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
23 septembre 1999		Friederich, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)